

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL u. MAX

@Derwent Information

Storage stable compsn. for diesel oil r gasoline emulsion mfr. - contains nonionic emulsifier, water and opt. solubiliser e.g. unsatd. alcohol

Patent Number : DE3709195

International patents classification : B01F-017/00 C10L-001/32

*** Abstract :**

DE3709195 A A storage-stable emulsifier compsn. contains (a) 50-95% of nonionic emulsifier or mixt., pref. degradable, (b) 3-30 (3-20)% of water, and (c) 0-30% of solubiliser, e.g. 1-10C (un)branched alcohol, 10-18C unsatd. alcohol, an aromatic (pref. toluene or xylene), or aliphatic (pref. 7-20C) hydrocarbon, opt. branched or cyclic).
USE/ADVANTAGE - Use of the compsns. in prepn. of water-in-oil emulsions in diesel oil emulsions for diesel engines, or of gasoline emulsions for Otto and Wankel engines is claimed. The fuels have better stability in the cold, i.e. ice crystals, and gel structures causing uncontrolled rise in viscosity, do not form. The monoamide emulsifiers protect against rusting and do not attack synthetic parts or lacquered surfaces. Addn. of Pb-tetralkyls can be avoided. The combustion temp. is lower, and the amt. of noxious cpds. (e.g. NOx, C and CO) in the exhaust gas is lower. The emulsifiers have a detergent effect and prevent deposits; in diesel engines, formation of C (to which polycyclic hydrocarbons adhere) is lower by 20-80%. The electrical charge of the fuels contg. the emulsifier and water, and opt. alcohol, is reduced (e.g. the vol. resistance at 20 deg. C is less than 10 power10 (10 power8 - 9x10 power9) omega.cm, compared with 10 power12 omega.cm for normal gasoline. With diesel fuels, the limit of tolerance of the fuel:air ratio before the emission of dense smoke is higher. Water does not separate from the fuels in the carburettor or tank, and there are no problems with starting or ignition. (0/0)

*** Publication data :**

Patent Family : DE3709195 A 19880818 DW1988-34 6p * AP:

1987DE-3709195 19870320

Priority n° : 1987AT-0000274 19870210

Covered countries : 1

Publications count : 1

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (BOEH/) BOEHMKE G

Inventor(s) : BOEHMKE G

*** Accession codes :**

Accession N° : 1988-236236 [34]

Sec. Acc. n° CPI : C1988-105677

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E18 A12-T03B

A12-W12C E10-D03C H06-D

Derwent Classes : A97 E16 H06

*** Update codes :**

Basic update code : 1988-34



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑪ DE 3709195 A1

② Aktenzeichen: P 37 09 195.6
② Anmeldetag: 20. 3. 87
④ Offenlegungstag: 18. 8. 88

⑥ Int. Cl. 4:
B01 F 17/00
B 01 F 17/22
C 10 L 1/32

Behördeneigentum

③ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
10.02.87 AT 274/87

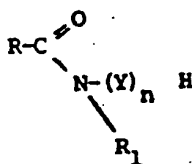
⑦ Anmelder:
Boehmke, Günther, Dr., 5090 Leverkusen, DE

⑦ Vertreter:
Jung, H., Dipl.-Chem., Pat.-Anw., 6380 Bad Homburg

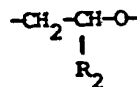
⑦ Erfinder:
gleich Anmelder

⑥ Lagerstabile Emulgatoren

Vorgeschlagen werden lagerstabile Emulgatoreinstellungen aus nichtionischen Emulgatoren, Wasser und eventuell Lösungsmitteln, die 50-95% nichtionische Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen, vorzugsweise abbaubare Emulgatoren, vorzugsweise 3-20 3-30%, Wasser und eventuell 0-30% Lösungsvermittler, wie C₁-C₁₀ gerad- und verzweigte Alkohole, C₁₀-C₁₈ ungesättigte Alkohole, Aromaten bevorzugt Toluol und Xylol, Aliphaten, bevorzugt C₇-C₂₀ Kohlenwasserstoffe, die verzweigt oder cyclisch sein können, enthalten. Bevorzugt werden dazu nichtionische Emulgatoren der Formel



eingesetzt, in der R einen nicht- oder substituierten Rest darstellt, der ein geradkettiger oder verzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest sein kann, Y für die Gruppierung

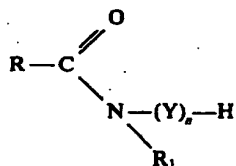


in der R₂ H oder Methyl ist, n für eine Zahl von 1-50, bevorzugt für Mischung von 1-3 und 5-20, und R₁ für H oder die Gruppe (Y)n-H steht, und die gegebenenfalls herstellungsbedingt Fettsäuremonoglyceride der entsprechenden Fettsäuren enthalten.

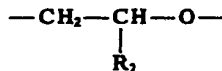
DE 3709195 A1

1
Patentansprüche

1. Lagerstabile Emulgatoreinstellungen aus nichtionischen Emulgatoren, Wasser und eventuell Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die lagerstabile Emulgatoreinstellung 50—95% nichtionische Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen, vorzugsweise abbaubare Emulgatoren, 3—30, vorzugsweise 3—20%, Wasser und eventuell 0—30% Lösungsvermittler, wie C₁-C₁₀ gerad- und verzweigt-kettige Alkohole, C₁₀-C₁₈ ungesättigte Alkohole, Aromaten bevorzugte Toluol und Xylol, Aliphaten, bevorzugt C₇-C₂₀-Kohlenwasserstoff, die verzweigt oder cyclisch sein können, enthalten.
2. Lagerstabile Emulgatormischungen nach Anspruch 1, die nichtionische Emulgatoren der Formel



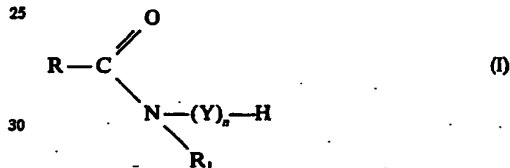
worin R einen nicht- oder substituierten Rest darstellt, der ein geradkettiger oder verzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest sein kann, Y für die Gruppierung



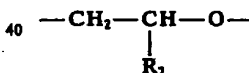
- in der R₂ H oder Methyl ist, n für eine Zahl von 1—50, bevorzugt für Mischung von 1—3 und 5—20, und R₁ für H oder die Gruppe (Y)_n-H steht, sowie gegebenenfalls herstellungsbedingt Fettsäuremonoglyceride der entsprechenden Fettsäuren, enthalten.
3. Lagerstabile Emulgatormischungen nach Anspruch 1 oder 2, die Wasser in der entmineralisierten Form enthalten.
4. Lagerstabile Emulgatormischung nach einem der Ansprüche 1—3, die zur Herabsetzung der Viskosität auch bei tiefen Temperaturen durch einen Gehalt an Lösungsvermittlern gekennzeichnet sind, die bevorzugt C₁-C₁₀ geradkettige oder verzweigt-kettige Alkohole C₁₀-C₁₈ ungesättigte Alkohole, Aromaten wie Toluol oder Xylol, C₇-C₂₀ gerade oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Terpene, sein können.
5. Lagerstabile Emulgatoreinstellungen nach einem der Ansprüche 1—4, die zur Herstellung des Typs Wasser — in Öl — Emulsion in Dieselöl-Emulsionen, zum Betreiben von Dieselmotoren eingesetzt werden.
6. Lagerstabile Emulgatoreinstellungen nach einem der Ansprüche 1—4, die zur Herstellung des Typs Wasser — in Öl — Emulsionen in Benzin-Emulsionen zum Betreiben von Otto- und Wankel-Motoren eingesetzt werden.

2
Beschreibung

- Die Erfindung betrifft lagerstabile Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen, die für die Herstellung von Emulsionen, wie z. B. Kraftstoffemulsionen, geeignet sind, die durch einen Gehalt an 50—97% eines nichtionischen Emulgators 3—30, vorzugsweise 3—20%, Wasser und einen Gehalt von 0—30% Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohole, Aromaten, Aliphaten gekennzeichnet sind, bevorzugt C₁-C₁₂ gerade und verzweigt-kettige, C₁₀-C₁₈ ungesättigte Alkohole, Toluol, Xylol, Benzin, Dieselöl, Terpentin.
- In der EP 00 12 345 werden Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Emulgator ein Anlagerungsprodukt von Ethylenoxid oder Propylenoxid an ein Carbonsäureamid mit 8—22 Kohlenstoffatomen enthalten.
- Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kraftstoffe 40—95 Gew.-% Kohlenwasserstoff, 0,5—6 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators der Formel



in der R für einen gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, Y die Gruppierung



- bedeutet, wobei R₂ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und in der n für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht, und R₁ Wasserstoff dargestellt oder die Bedeutung der Gruppierung (Y)_n-H hat, 0—20 Gew.-% eines 1—8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohols, der geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann, und 0,5—35 Gew.-% Wasser.

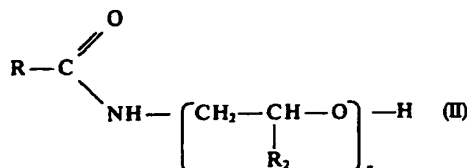
Besonders bevorzugt ist eine Kraftstoffzusammensetzung mit 60—95 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffgemisches, 1,0—3,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren der Formel (I), gegebenenfalls 0,5—10 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkohols und Wasser als Rest.

Die in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, sind im allgemeinen die für diesen Zweck üblichen Gemische, wie sie mit physikalischen Daten in der DIN-Vorschrift 51 600 oder in der United States Federal Specification VV-M-561a-2, 30. Oktober 1954, gekennzeichnet sind.

Es sind aliphatische Kohlenwasserstoffe vom gasförmigen, gelösten Butan bis zu C₂₀-Kohlenwasserstoffen (als Restfraktion des Dieselöls), z. B. cycloaliphatische, olefinische, und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe,

natürliche naphthenbasische oder raffinierte technische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Bleialkyle und ähnlich giftige Additive.

Der nichtionische Emulgator stellt vorzugsweise ein Fettsäureamid dar, das durch Anlagerung von 1 bis 50 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid an ein Fettsäureamid zustandegekommen zu denken ist, mit der Formel



in welcher R, R₂ und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Der Rest R bedeutet im allgemeinen den Rest einer gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure, die hinsichtlich ihres Molekulaufbaus in weitesten Grenzen variiert werden kann. Beispielsweise seien Fettsäuren genannt, wie z. B. Octan-, Decan-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Behen-, Arachinsäure oder Ölsäure, Erucasäure, Rizinolsäure oder deren Gemische wie sie z. B. im Kokosfett, Palmöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Sojaöl, Rizinusöl, Walöl, Fischöl, Talg, Schweinefett vorkommen.

Die vorgeschlagenen Emulgatoren der Formel (I) sind bereits bekannt (vgl. M.J. Schick, Nonionic Surfactants, Volume 1, Seite 209—211; M. Dekker, New York 1976); sie sind physiologisch sehr verträglich (Verwendung in Handwaschmitteln) und biologisch abbaubar. Die Rohstoffe von der Fettseite her sind in großer Menge vorhanden und auf lange Zeit auch vermehrbar, da sie von fossilen Lagerstätten unabhängig sind. Selbstverständlich sind auch synthetische Säuren einsetzbar, wie sie bei der Parafinoxidation oder bei der Oxidation von Olefinen oder Tri- und Tetrapropylen entstehen. Werden die Amide aus den natürlichen Triglyceriden hergestellt, so können die Monoglyceride dieser Fette noch enthalten sein, wenn nur zwei der Fettsäurereste des Triglycerids für die Amidbildung genutzt werden.

Der Oxiethylierungsgrad, d. h. Art und Zahl der Gruppierungen Y der Formel (I), ist in weiten Grenzen zu variieren. Vorteilhafterweise werden als Emulgatoren Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, die Addukte von 1—3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Carbonsäureamid und/oder von 5—25 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol Carbonsäureamid darstellen. Beispielsweise kann dabei der Gehalt an 1—3 : 1-Addukt 15—70 Gew.-% und der Gehalt an 5—25 : 1-Addukt 30—85 Gew.-% des erfindungsgemäßen Kraftstoffs betragen. Besonders bevorzugt ist der Emulgator des Addukt von 1—2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid (gegebenenfalls vermischt mit herstellungsbedingten Anteilen eines Fettsäuremonoglycerids) und/oder das Addukt von 5—10 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid und gegebenenfalls des Addukt von 20—30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid.

Die Herstellung der Emulgatoren geschieht am vorteilhaftesten über die Fettsäuren und Ethanolamine (vgl. M. Schick, Nonionic Surfactants, a.a.O., S. 213—214). Aus diesen Komponenten läßt sich durch Wasserabspaltung bei 160°—180°C in etwa 60—90 Minuten ein erfindungsgemäßes, 1 Mol Ethylenoxid enthaltendes Fettsäureamid mit sehr h. Reinheitsgrad herstellen.

Wenn man vom Fettsäureamid ausgeht (vgl. M. Schick, Nonionic Surfactants, a.a.O., S. 213), addiert man 1 Mol Ethylenoxid, vorteilhaft bei erhöhter Temperatur z. B. bei 100°—140°C, eventuell unter schwach saurer oder schwach basischer Katalyse. Zur Erzielung einer größeren Gleichmäßigkeit der Produkte kann es zweckmäßig sein, erst vom 1 : 1-Addukt an mit den üblichen Oxiethylierungskatalysatoren, wie Natriumhydroxid, Natriummetholat, Kaliumhydroxid, zu arbeiten und die gewünschte Menge Ethylenoxid unter Druck zu addieren.

Wenn vom natürlichen Fett ausgegangen wird, setzt man dieses mit 2 Mol Ethanolamin um. Nach etwa 2—5 Stunden und ca. 140°—180°C Reaktionstemperatur können im allgemeinen kein Ethanolamin und kein Triglycerid mehr nachgewiesen werden. Diese 1 : 2-Mol-Mischung von Fettsäuremonoglycerid und Fettsäureamid-1 : 1-Ethylenoxid-Addukt kann vorteilhafterweise in einer Menge von 15—70 Gew.-% des nichtionischen Emulgators eingesetzt werden.

Die nichtionischen Emulgatoren können von der technischen Herstellung her Verunreinigungen enthalten, die aus Verunreinigungen im Vorprodukt, z. B. aus dem Ethylenoxid stammen, durch Feuchtigkeit bedingt sind oder aus dem Oxiethylierungskatalysator herrühren.

Es handelt sich dabei um Polyethylenglykole, die für die Verschlechterung der Emulsionsqualität und für die Bildung eines wäßrigen Bodensatzes verantwortlich sein können. Falls sie in Mengen von über 1% in den Emulgatoren vorliegen, empfiehlt es sich, sie durch eine der bekannten Reinigungsoperationen für nichtionische Emulgatoren zu entfernen z. B. gemäß DE-PS 8 28 839. Hierfür eignet sich im technischen Maßstab vorzugsweise eine neuartige Reinigungsmethode, wie sie in der DE-OS 28 54 541 vorgeschlagen wird.

Von den niederen Alkoholen wird in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen Gebrauch gemacht, um die Spontanität der Emulsion, die Kältestabilität und die Temperaturabhängigkeit bei der Emulgierung des Wassers zu steuern. Die Spontanität läßt sich im allgemeinen mit Hilfe von Mischemulgatoren verschiedener Ionogenität hervorrufen. Da in einem Motorentreibstoff aus Korrosionsgründen nur nichtionische und rückstandsfreie verbrennbare Emulgatoren ohne Schwierigkeiten verwendet werden können, muß es als ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, daß mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren spontane Wasser-in-Öl-Emulsionen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe weisen infolgedessen eine erheblich verbesserte Kältestabilität auf, die nicht nur darin besteht, daß die Bildung von Eiskristallen verhindert wird, sondern auch auf das Nichtzustandekommen von Gelstrukturen, die einen unkontrollierten Viskositätsanstieg verursachen können, zurückzuführen ist.

Die erfindungsgemäße Kraftstoff-Emulsion wird durch Verrühren des Wassers in die Lösung des Emulgators in dem gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Kohlenwasserstoff hergestellt, wobei vorzugsweise keine weitere Verteilungsenergie liefernden Maschinen eingesetzt werden. In einer Abwandlung hiervon kann der Emulgator, wahlweise auch der Alkohol, auf Benzin und/oder Wasser verteilt werden.

Nach Bildung der Emulsion ist es zweckmäßig, die Viskosität der Emulsion nicht auf wesentlich höhere Werte als 10 mPas (vgl. DIN-Vorschrift 9040) ansteigen zu lassen, denn eine Viskosität von über 100 mPas kann

bereits dazu führen, daß die normalen Filter, Pumpen und Düsen der Kraftfahrzeuge nicht mehr störungsfrei passiert werden können.

Vorzugsweise empfiehlt es sich daher, für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe eine Viskosität von 5 mPa.s, z. B. für Benzinemulsionen unter 2 mPa.s, einzuhalten. Die Viskosität sollte auch bei Abkühlung auf ca. -15°C nicht wesentlich ansteigen, und die Emulsion soll stabil bleiben.

Die für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe als Emulgatoren einzusetzenden Monoamide, insbesondere solche der Formel (II), zeigen eine ausgeprägte Rostschutzwirkung. Bislang beispielsweise eingesetzte Methylpolyetheramide sind demgegenüber weitgehend wirkungslos. Die übrigen bisher für den Einsatz in Kraftstoffen beschriebenen Emulgatoren zeigen — wahrscheinlich aufgrund ihrer entfetteten Wirkung — in Gegenwart von Wasser eine eher vermehrte Rostbildung.

Weiterhin führt der erfindungsgemäße Emulgatortyp weder bei den mit dem Kraftstoffsystem in Berührung kommenden Kunststoffteilen noch den Lackflächen zu vermehrten Quellungen oder Ablösungen, wie dies bei den Estern der Polyether beobachtet werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kraftstoffe besteht darin, daß der Einsatz von Bleitetraalkylen mit dem dafür geforderten extrem niedrigen Wert für die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) von 0,01 ppm vermieden werden kann. Es können weiterhin die zur Entfernung des Bleioxids im Motor notwendigen >Fluide< (oder sog. Scavenger, vgl. Chemiker-Zeitung 97 (1973) Nr. 9, S. 463) entfallen, die in den letzten Unfallverhütungsvorschriften in der Klasse III B eingestuft worden sind (Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Anlage 4, MAK-Werte-Liste vom 01. 10.1978).

Weiterhin vermindert die Erniedrigung der Temperatur des Verbrennungsvorganges die Schadstoffmengen im Abgas (z. B. den NO-Gehalt) und wegen dieser >eingebauten Kühlung< kann mit dem >abgemagerten< Gemisch sparsam gefahren werden. Es ist nicht mehr notwendig, die Brennraumtemperatur durch ein >fettes< Gemisch, das einem unnötig erhöhten Treibstoffverbrauch entspricht, herabzusetzen.

Da die Zusätze Emulgatoren sind, wird auch die Aggregatverschmutzung durch ihre Detergent-Wirkung vermieden.

Für die mit Dieselmotoren ausgerüsteten Fahrzeuge besteht ein weiterer entscheidender Vorteil der Dieselkraftstoff-Emulsion (DK-Emulsion) darin, daß die Entstehung von Ruß erheblich herabgesetzt wird. Je nach Betriebszustand und je nach Bauart des Brennraumes werden 20–80% der Rußbildung vermieden. Da diesem Ruß auch polycyclische Kohlenwasserstoffe anhaften, ist die Entfernung des Rußes nicht nur ein ästhetisches, sondern auch ein toxikologisches Problem.

Das Verhältnis vom genutztem und nur maschinentechnisch notwendigem Treibstoff ist natürlich bei schnellaufenden Antriebsaggregaten besonders ungünstig, wie z. B. beim Wankelmotor und bei Turbinen, die ihre Antriebskraft nur bei hohen Umdrehungszahlen entfalten. Außerdem führen die notwendigen Verbrennungswärmen hier schnell zu Wärmestau Problemen und damit auch zu ungünstigen Abgaswerten. Hier ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Treibstoff-Wasser-Emulsion besonders dazu geeignet, einen günstigeren spezifischen Verbrauch zu erzielen und die Wärme- und Abgasprobleme zu lösen.

Ein weiterer Vorteil der Emulgatoren und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthaltenden erfindungsgemäßen Kraftstoffe besteht darin, daß ihre elektrostatische Aufladung stark herabgesetzt ist, so daß eine wesentliche Gefahr beim Umgang mit Treibstoffen herabgesetzt wird (vgl. Haase, Statische Elektrizität als Gefahr, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968, insbesondere Seite 69, 96–99, 114 und 115). Die elektrostatische Aufladung der erfindungsgemäßen Treibstoffe ist so gering, daß keine gefährlichen Entladungen mehr auftreten können. Das verwendete Normalbenzin zeigt bei 20°C für den spezifischen Durchgangswiderstand Werte um $1 \cdot 10^{12} \cdot \Omega \text{ cm}$, der erfindungsgemäße Treibstoff dagegen weist im allgemeinen einen spezifischen Durchgangswiderstand von kleiner als $1 \cdot 10^{10} \cdot \Omega \text{ cm}$, beispielsweise $1 \cdot 10^7$ bis $1 \cdot 10^{10} \cdot \Omega \text{ cm}$, auf. Bevorzugt beträgt der spezifische Durchgangswiderstand der erfindungsgemäßen Kraftstoffe $1 \cdot 10^8$ bis $9 \cdot 10^8 \cdot \Omega \text{ cm}$. Bei Werten von unter $10^{10} \cdot \Omega \text{ cm}$ findet keine Gefährdung durch elektrostatische Aufladung beim Abfüllen, Umfüllen und Auslaufen mehr statt.

Überraschenderweise bleibt trotz des zum Teil erheblichen Wassergehalts die Brennbarkeit des Treibstoffes — sogar unter Herabsetzung der Rußentwicklung — erhalten. Für erfindungsgemäß zusammengesetzte Dieseldkraftstoffe wird die Toleranzgrenze im Treibstoff-Luft-Verhältnis bis zum stark belästigenden, rußigen Qualmen der Dieselfahrzeuge weit nach oben verschoben.

Die Zündwilligkeit der erfindungsgemäßen Treibstoffemulsionen ist in keiner Weise beeinträchtigt, so daß Fahrzeuge auch nach vielwöchiger, im Freien verbrachter Pause ohne Verzögerung beim Starten anspringen. Diese Betriebssicherheit wird auch durch die hervorragende Lagerstabilität der erfindungsgemäß einzusetzenden Emulsionen erreicht, die weder im Vergaser noch in der Benzinpumpe oder im Tank Wasser — auch nicht in geringen Mengen — absetzen. Die bekannten Schwierigkeiten beim Starten und die Zündaussetzer beim Fahrbetrieb entfallen infolgedessen. Bisher bekannte Emulgatorsysteme neigen — insbesondere wegen der in ihnen enthaltenen Nebenprodukte — zur Bildung dieser sog. Wassersümpfe.

In der angegebenen Patentschrift werden vorzugsweise die Zusammensetzungen und die Herstellung der gewünschten Kraftstoffemulsionen beschrieben. Dabei geht man von den Einzelkomponenten aus und mischt sie in vorteilhafter Reihenfolge zusammen.

In der Praxis werden jedoch die Hersteller der Emulgatoren bzw. ihrer einzelnen Bestandteile andere Industriezweige sein als die Hersteller und/oder Verwender der Kraftstoffemulsionen.

Es besteht deshalb die Notwendigkeit der Lagerung und des Transportes. Dabei wird der Hersteller zweckmäßigerweise den Emulgator bzw. im bevorzugten Fall die fertige und optimierte Emulgatormischung herstellen, lagern und versenden.

Im Gegensatz zur fertigen Kraftstoffemulsion besitzen die verschiedenen Emulgatorkomponenten sehr unterschiedliche, physikalische Eigenschaften, wie Schmelzpunkte, Dichten oder Viskositäten. Mischungen dieser Komponenten sind bei höherer Temperatur problemlos zu handhaben, können aber bei Temperaturen unter 10°C während einer längeren Lagerung höherschmelzende Komponenten ausscheiden.

Dies Phänomen braucht nicht nachteilig sein, wenn diese feinkristallinen Ausscheidungen gleichmäßig verteilt bleiben und sich beim Herstellen der Emulsionen

auch schnell auflösen würden.

Noch komplexer werden die Vorgänge, wenn man in Betracht zieht, daß sich z. B. das höherschmelzende Kokosfettsäureamid mit 1 Mol Ethylenoxid aus dem Beispiel 1 des EP 00 12 345 sich oben abscheiden und dadurch die obere Schicht mit einer wasserlöslichen Komponente anreichern kann. Dagegen würden die auskristallisierenden Komponenten des Beispiels 8, Stearinsäureamid mit 20 Mol Ethylenoxid, sich unten abscheiden und somit die untere Schicht mit einer gut wasserlöslichen Komponente anreichern.

In beiden Fällen würden bei Teilentnahmen von gelagerten Partien des Emulgators, wie es in der Technik bei alternierendem Verbrauch ständig ausgeübt wird, Teilmengen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und daher mit unterschiedlichen Eigenschaften entnommen. Daß diese nicht mehr die optimalen Eigenschaften des Gesamtproduktes haben, erkennt man sehr schnell an der nachlassenden Qualität der mit diesen gelagerten und in Teilmengen entnommenen Emulgatoren hergestellten Emulsionen. Es war daher für den technischen Einsatz dringend notwendig, eine lagerstabile Emulgatorform zu finden.

Von der Rohstoffseite sind weitgehend die natürlich vorkommenden Fette und Fettsäuren vorgegeben, und deren Eigenschaften reichen zur Lösung des Problems nicht aus. Deshalb schien es möglich, mit der Zumischung von Lösungsmitteln die Lösungen auch bei niedrigen Temperaturen lagerstabil zu halten.

So ließen sich die Mischungen aus Ölsäureamid + 7 Mol Ethylenoxid und Kokosfett amidiert mit Ethanolamin (vergl. Beispiel 5) oder die Mischungen aus Ölsäureamid + 7 Mol Ethylenoxid und Kokosfett (oder Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl) amidiert mit Diethanolamin gut mit Methanol einstellen. Dabei reichten 5—15% Methanol zu 95—85% der Emulgatormischung aus, um über Monate eine homogene Mischung bei Temperaturen von ca. 0°C zu erhalten.

Völlig überraschend wurde gefunden, daß auch diese homogenen Lösungen nach einer Lagerung von ca. 4—6 Wochen, unabhängig von der Temperatur während dieser Lagerung (0° oder 25°C) im Gegensatz zur frisch hergestellten Mischung nur noch eine geringe Emulgierwirkung hatten. Eine chemische Veränderung mit dem Alkohol konnte nicht stattgefunden haben, da nach der vorsichtigen Entfernung des Alkohols im Vakuum die ursprüngliche Wirksamkeit des Emulgators wieder nachweisbar war.

Ohne daß die Erklärung bindend wäre, ist anzunehmen, daß sich Solvate gebildet haben, die für die Herstellung der gewünschten W/O-Emulsionen (Wasser in Öl Emulsionen) ungeeignet waren.

Um so überraschender ist es, daß sich Hypohydrate der Emulgatoren, d. h. unter 1 Mol Wasser pro hydrophile Gruppe des Emulgators (z. B. OH-, Ether-, -Amid-Gruppe) als hervorragend lagerstabil erwiesen. In Gewichtsprozenten ausgedrückt sind dies etwa 3—15% Wasseranteile am Gewicht des Emulgators bzw. der Emulgatormischung.

Für die technische Handhabung werden aber nicht nur die Lagerstabilität, sondern auch eine möglichst niedrige Viskosität, z. B. für Pumpvorgänge, gewünscht. Diese werden vorzugsweise durch Zumischung von Lösungsmitteln zu den Hypohydraten erreicht.

Als Lösungsmittel sind geeignet Alkohole, wie z. B. geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole sowie cycloaliphatische Alkohole genannt wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol,

tert.-Butanol, Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Hexylalkohol, 1,3-Dimethyl-butanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Octanol, 2-Ethylhexanol. Auch Gemische dieser Alkohole sind gut verwendbar. Bevorzugt werden technisch gut zugängliche Alkohole eingesetzt, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, iso-Butanol 2-Ethylhexanol und Decyl-, (Dodecyl-, Tridecyl-, Oleyl-)Alkohol, Aromaten, wie z. B. Toluol, Xylol, Aliphaten, wie z. B. Benzin, Dieselöl, Terpentinöl.

Die erfindungsgemäßen, lagerstabilen Emulgatoren werden also erhalten durch Formulierungen, die bestehen aus

50—97% nichtionischen Emulgatoren, wie sie in der EP 00 12 345 näher beschrieben sind

3—30, vorzugsweise 3—20%, Wasser

0—30% Lösungsmittel.

Die Qualität der mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren zu erzielenden Emulsionen beeinflusst entscheidend deren Brauchbarkeit in der technischen Handhabung, z. B. durch die Haltbarkeit, die Kältebeständigkeit und die niedrige Viskosität. Außerdem wird die Wirksamkeit der Treibstoffemulsion zur Herabsetzung der Schadstoffe (z. B. NO_x, Ruß, CO) wesentlich von der Verfügbarkeit des Wassers innerhalb des 0,1—0,3 microsec. dauernden Verbrennungsvorganges beeinflusst. Dies ist nur der Fall, wenn die Wassertropfen im wesentlichen unter 1 µm Größe liegen. Man kann die Feinverteilung nachweisen durch Messung der Extinktion der Emulsionen bei z. B. 660 nm und einer Schichtdicke von 0,1 cm. Zuvor müssen diese Meßwerte in Korrelation zu weiteren Meßdaten gebracht werden, die durch die Photonenkorrelationspektroskopie bzw. durch Elektronenphotographie eines Gefrierbruchs der Emulsion erhalten werden.

Die in den Beispielen in Prozenten gemachten Angaben sind Gewichtsprocente. Das verwendete Wasser muß salzfrei sein.

Beispiel 1

Für die Herstellung einer Emulgatormischung werden zwei verschieden hydrophile Komponenten der Addition von Ethylenoxid an Fettsäureamide hergestellt.

Das Ölsäureamid mit 7 Mol Ethylenoxid (I) wird am saubersten hergestellt durch die Umsetzung von 270 g einer technischen Ölsäure mit 61 g Ethanolamin bei 160°—170°C in ca. 3—4 Stunden unter Abdestillation von 18 g Wasser, zum Rückstand gibt man 1,5 g gepulvertes Kaliumhydroxid und trocknet den Ansatz bei 110°—120°C 30 Minuten im Vakuum. Bei 120°—130°C werden 276 g Ethylenoxid so eingeleitet, daß das Ethylenoxid laufend verbraucht wird.

Die Sonnenblumenölsäureamide mit 2 Mol Ethylenoxid (II) und anteiligen Sonnenblumenölglyceriden werden durch Reaktion von 450 g Sonnenblumenöl und 205 g Diethanolamin bei 160°C unter Rühren in 5 Stunden erhalten.

Eine Mischung der beiden Komponenten im Verhältnis von 45 Teilen (I) zu 55 Teilen (II) ergeben einen Emulgator, der eine ausgezeichnete Emulsion ergibt, wenn man davon

2,5% in

85,5% Dieselöl löst und

12,0% Wasser einrührt.

Läßt man die obige Emulgatormischung jedoch 4 Wochen bei +5°C stehen und man entnimmt eine Probe von dem noch flüssigen Anteil ab, so erhält man nach der angegebenen Einwaage nun noch eine grobtellige

Emulsion, die in 10–20 Minuten einem milchigen Satz gebildet hat und die für den technischen Einsatz ungeeignet ist.

Die obige Mischung der Komponenten wird zu

90% mit

10% Methanol verrührt.

Diese methanolische Lösung bildet eine sehr gute Emulsion, wenn davon

2,75% (die 2,5% Emulgator enthalten) in

85,5% Dieselöl gelöst und

11,25% Wasser eingerührt werden.

Ein Teil dieser Lösung werden 4 Wochen bei 0°C gelagert und ein Teil bei 25°C

Beide Teile sind noch klar und homogen, bilden aber – als Emulgator geprüft – keine beständige Emulsion mehr.

Erfindungsgemäße Einstellungen der Emulgatormischungen zu

90% mit

10% Wasser

bleiben bei +5°C und bei 25°C auch nach monatelanger Lagerung aktiv.

Werden

5% Wasser auf

4% Methanol

zugegeben kann man auch bei –5°C lagern.

Die erfindungsgemäßen Mischungen mit

88% Emulgatormischung,

6% Wasser und

6% Dieselöl

oder

90% Emulgatormischung

5% Wasser und

5% 2-Ethylhexanol

zeigen bei einjähriger Lagerzeit keine Veränderungen und liegen auch im Flammpunkt nicht unter dem des Dieselöls.

Beispiel 2

Das Ölsäureamid mit 7 EO (I) nach Beispiel 1 wird mit dem Reaktionsprodukt aus 435 g Rapsöl und 105 g Diethanolamin (III) (5 Stunden bei 160°–165°C) im Verhältnis von 40 Teilen I und 60 Teilen III gemischt. Erfindungsgemäß wird diese Mischung zu

72% mit

18% Toluol

10% Wasser homogen gerührt.

Sofort und nach der Lagerung läßt sich mit

3% dieser Emulgatoreinstellung gelöst in

87% Dieselöl und Einrühren von

10% Wasser eine stabile, feinteilige Emulsion herstellen.

Auch diese Emulgatormischung (I + III) läßt sich zu

85% mit

10% Wasser und

5% 2-Ethylhexanol erfindungsgemäß

stabilisieren.

Die Wassermengen ließen sich noch deutlich erhöhen z. B. 50%, ohne daß der Effekt der Erfindung beeinträchtigt würde. Jedoch wären die Lagermenge und Transportmenge unrationell groß.

Beispiel 3

Nach den Zahlen des Beispiels 1 läßt sich auch Sojaöl zur Emulgatorkomponente IV umwandeln. Eine Mischung aus 47 Teilen I und 53 Teilen IV ergeben einen ausgezeichneten Emulgator, der erfindungsgemäß zu

90% mit

5% Wasser und

5% Dieselöl stabilisiert wird.

Sehr gut kältestabil ist eine Formulierung mit

86% Emulgatormischung

6% Wasser

4% 2-Ethylhexanol

4% Petroleum.

Direkt und nach einjähriger Lagerung erhält man mit

4% Emulgator-Einstellung in

86% Dieselöl gelöst und darin

10% Wasser eingerührt

eine Emulsion, die in 1 cm Schichtdicke durchsichtig ist

und mit den aufgeführten lichtoptischen Meßmethoden

keine sicheren Teilchengrößbestimmungen mehr zuläßt.

Ein Turbo-Diesel VW-Passat, der mit der angegebenen Diesel-Emulsion fährt, erfüllt die US-Abgasnorm in bezug auf Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickoxide und Partikelausstoß, ohne daß eine weitere technische Maßnahme (Katalysator, Rußfilter o. ä.) ergriffen wurde.

Beispiel 4

Die Mischung aus Emulgatorkomponente (I) im Verhältnis 30 Teile zu 70 Teilen Kokosfettsäurediethanolamid (V) (wie beschrieben aus 375 g Kokosfett und 105 g Diethanolamin hergestellt) läßt sich nach Beispiel 13 der

EP 00 12 345 hervorragend zu einer Benzinemulsion

verarbeiten. Nach 3 Monaten Lagerzeit der Emulgator-

mischung ist die Qualität einer neuerlich hergestellten

Benzinemulsion nicht mehr für den technischen Einsatz

ausreichend, da nach kurzer Zeit eine viskose Phase

absetzt.

Läßt man jedoch die Emulgatormischung zu

90% mit

5% Wasser und

2% Methanol und

3% Ethanol eingestellt

längere Zeit lagern, so wird kein Verlust an Emulgierfähigkeit beobachtet.

Beispiel 5

Eine erfindungsgemäße Mischung aus

67,5% der Emulgatorkomponente I,

22,5% des technischen Kokosfettsäuremonoethanolamids

(hergestellt aus 375 g Kokosfett und 61 g Ethanolamin mit 1 g gepulvertem Kaliumhydroxid bei

150°–155°C in 3–4 Stunden),

5,0% Wasser und

5,0% einer Alkoholmischung aus Methanol, iso-Butanol

und 2-Ethylhexanol (im Verhältnis 17 : 2 : 1)

ist hervorragend geeignet, eine Benzinemulsion herzu-

stellen aus

3,5% dieser Mischung, die in

85,5% bleifreiem Benzin gelöst werden, und

11,0% Wasser, die durch Rühren zu einer opalen Emul-

sion eingerührt werden.